

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2005 年 10 月 6 日 (06.10.2005)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2005/093809 A1

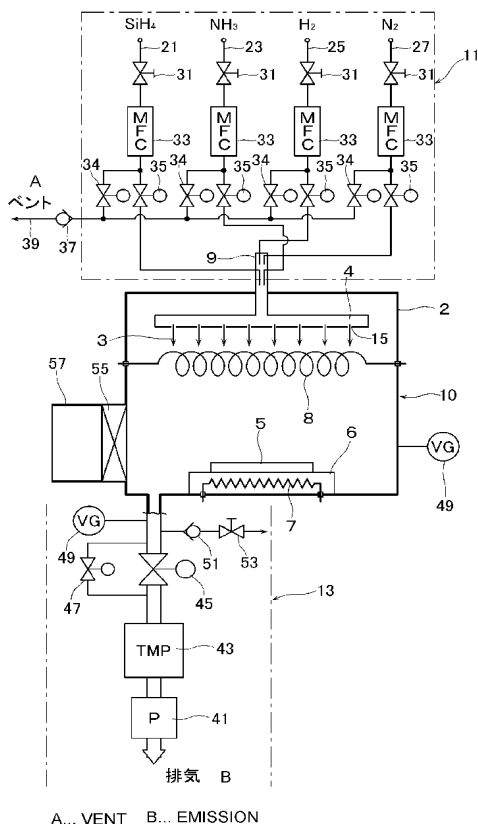
- (51) 国際特許分類⁷: H01L 21/318, C23C 16/42, 16/56
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2005/005566
- (22) 国際出願日: 2005 年 3 月 25 日 (25.03.2005)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2004-091987 2004 年 3 月 26 日 (26.03.2004) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社アルバック (ULVAC, INC.) [JP/JP]; 〒2538543 神奈川県茅ヶ崎市萩園 2 5 0 0 番地 Kanagawa (JP).

- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 北添 牧子 (KI-TAZOE, Makiko) [JP/JP]; 〒2891226 千葉県山武郡山武町横田 5 2 3 番地 株式会社アルバック 千葉超材料研究所内 Chiba (JP). 伊藤 博巳 (ITOU, Hiromi) [JP/JP]; 〒2891226 千葉県山武郡山武町横田 5 2 3 番地 株式会社アルバック 千葉超材料研究所内 Chiba (JP). 浅利 伸 (ASARI, Shin) [JP/JP]; 〒2891226 千葉県山武郡山武町横田 5 2 3 番地 株式会社アルバック 千葉超材料研究所内 Chiba (JP). 斎藤 一也 (SAITOU, Kazuya) [JP/JP]; 〒2891226 千葉県山武郡山武町横田 5 2 3 番地 株式会社アルバック 千葉超材料研究所内 Chiba (JP).

[続葉有]

(54) Title: UNIT LAYER POSTTREATING CATALYTIC CHEMICAL VAPOR DEPOSITION APPARATUS AND METHOD OF FILM FORMATION THEREWITH

(54) 発明の名称: 単位層ポスト処理触媒化学蒸着装置及びその成膜方法



(57) Abstract: A unit layer posttreating catalytic chemical vapor deposition apparatus that not only can enhance, with respect to silicon nitride films and the like, in-plane uniformity, step coverage and film quality but also for each unit layer, can perform surface treatment after film layer formation to thereby produce a thin film; and a method of unit layer posttreating film formation. There is provided a method for laminating of thin films posttreated for each unit layer, comprising repeating a cycle of steps consisting of the film formation step of introducing a mixed gas containing silane gas and ammonia gas as a raw gas in the form of rectangular pulse in reaction vessel (2) and performing catalytic pyrolysis of the raw gas by means of catalytic material (8) to thereby superimpose a silicon nitride film on substrate (5); the one surface treatment step of bringing ammonia gas into contact with the catalytic material (8) and realizing exposure of the surface of silicon nitride film on the substrate (5) to the ammonia gas; and the other surface treatment step of bringing hydrogen gas into contact with the catalytic material (8) and realizing exposure of the surface of silicon nitride film on the substrate (5) to the hydrogen gas.

(57) 要約: シリコン窒化膜などの面内均一性、ステップカバレッジ及び膜質の向上を図ることができるとともに、単位層ごとに成膜後、表面処理して薄膜を形成することができる単位層ポスト処理触媒蒸着装置及び単位層ポスト処理成膜方法を提供する。反応容器 2 内にシランガスとアンモニアガスを含む混合ガスを原料ガスとして矩形パルス状に導入し、触媒体 8 により原料ガスを接触熱分解して基板 5 にシリコン窒化膜を成膜する成膜工程と、アンモニアガスを触媒体 8 に接触させた後に基板 5 上のシリコン窒化膜表面に晒す一の表面処理工程と、水素ガスを触媒体 8 に接触させた後に基板 5 上のシリコン窒化膜表面に晒す他の表面処理工程とを 1 サイクルとして、

この一サイクルの工程を繰り返して単位層ごとにポスト処理した薄膜を積層する。

WO 2005/093809 A1



(74) 代理人: 北村 欣一, 外(KITAMURA, Kinichi et al.);
〒1050004 東京都港区新橋 2 丁目 1 6 番 1 号 ニュー
新橋ビル 7 0 3 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が
可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR,
BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM,
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU,
ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS,
LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA,
NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE,
SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,
US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護
が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA,
SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ,
BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE,
BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU,
IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR),
OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML,
MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される
各 *PCT* ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイダンスノート」を参照。

明 細 書

単位層ポスト処理触媒化学蒸着装置及びその成膜方法

技術分野

- [0001] 本発明は、単位層ごとに成膜後、表面処理して薄膜を積層形成する触媒化学蒸着法による単位層ポスト処理触媒化学蒸着装置及びその成膜方法に関する。

背景技術

- [0002] 各種半導体デバイスや液晶ディスプレイ(LCD)等は、基板上に所定の薄膜を成膜して製造されるが、その成膜方法として例えばCVD法(化学気相成長法、化学蒸着法ともいう)が従来より用いられている。
- [0003] CVD法としては、熱CVD法、プラズマCVD法などが従来より知られているが、近年、加熱したタングステン等の素線(以下、触媒体という)を触媒として利用し、反応室内に供給される原料ガスを触媒体に接触させ分解することによって基板に堆積膜を形成させる触媒CVD法(Cat-CVD法又はホットワイヤCVD法とも呼ばれている)が実用化されている。
- [0004] 触媒CVD法は、熱CVD法に比べて低温で成膜を行うことができ、また、プラズマCVD法のようにプラズマの発生によって基板にダメージが生じる等の問題もないので、次世代の半導体デバイスや表示デバイス(LCDなど)等の成膜方法として注目されている。

このような触媒CVD法によりシリコン窒化膜を成膜する場合、従来ではシランガス(SiH_4)およびアンモニアガス(NH_3)を含む混合ガスを原料ガスとして反応容器内に導入し、タングステンフィラメント等の触媒体を加熱して導入した原料ガスを接触させ分解することによって、基板上に一度の成膜工程で必要膜厚のシリコン窒化膜を成膜していた(例えば、特許文献1参照)。

特許文献1:特開2002-367991号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

- [0005] しかしながら、上記特許文献1のような従来の触媒CVD法で成膜されるシリコン窒

化膜は、膜厚の面内均一性がよくなく、ステップカバレッジ(段差被覆性)も不十分であり、電流-電圧(I-V)耐圧特性もよいものが得られておらず、改善の余地がある。

そこで、本発明は、このような課題にかんがみ、シリコン窒化膜などの面内均一性の向上、ステップカバレッジの向上及びI-V耐圧特性などの膜質の向上を図ることができるとともに、単位層ごとに成膜後、表面処理して薄膜を積層形成することができる単位層ポスト処理触媒蒸着装置及びその成膜方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0006] 上記目的を達成するために本発明の単位層ポスト処理触媒化学蒸着装置のうち請求項1記載の発明は、真空排気可能な反応容器内で抵抗加熱した発熱触媒体の触媒作用を利用して基板上に薄膜を形成する触媒化学蒸着装置であって、薄膜成分含有ガス及び水素ガスの流量をパルス状に反応容器内に導入可能なガス供給系と、真空排気かつ圧力制御可能な排気系とを備え、パルス状に導入された薄膜成分含有ガス及び水素ガスが発熱触媒体に接触し分解し、基板上で単位層ごとの薄膜を形成し、単位層ごとの薄膜に表面処理して積層薄膜を形成する構成を有している。

[0007] また請求項2記載の発明は、上記構成に加え、表面処理が、活性種を含むシリコンを除く薄膜成分含有ガスによる表面処理及び活性種を含む水素ガスによる表面処理のいずれか、或いは両方であることを特徴とするものである。

さらに請求項3記載の発明は、発熱触媒体に水素ガスを照射して触媒能を再生させたことを特徴とするものである。

請求項4記載の発明は、表面処理が、余剰薄膜成分の引き抜き処理及び薄膜成分の直接的な添加処理のいずれか、或いは両方であることを特徴とする。

請求項5記載の発明は、水素ガスに代えて、窒素ガス及び希ガスのいずれかを用いたことを特徴とする。

請求項6記載の発明は、薄膜成分含有ガスが、シリコンの水素化物及びシリコンのハロゲン化物のいずれかと、窒素及び窒素の水素化物のいずれか、或いは両方であることを特徴とする。

請求項7記載の発明は、表面処理における活性種を含む薄膜成分含有ガスが窒素及び窒素の水素化物のいずれか、或いは両方であることを特徴とする。

[0008] 本発明の単位層ポスト処理成膜方法のうち請求項8記載の発明は、真空排気可能な反応容器内で抵抗加熱した発熱触媒体の触媒作用を利用して基板上に薄膜を形成する触媒化学蒸着法であって、薄膜成分含有ガス及び水素ガスの流量をパルス状に導入して発熱触媒体に接触させて活性種を発生させる活性化過程と、基板上で単位層ごとの薄膜を形成する成膜過程と、活性種を含む水素ガスで単位層ごとの薄膜の表面処理をする一の表面処理過程及び活性種を含む薄膜成分含有ガスで単位層ごとの薄膜の表面処理をする他の表面処理過程の先後を問わず表面処理をする過程とを備え、成膜後に表面処理をして単位層の薄膜を形成する一連の過程を一サイクルとして、複数のサイクルを繰り返して積層された薄膜を形成する構成を有している。

[0009] また請求項9記載の発明は、上記構成に加え、一の表面処理過程及び他の表面処理過程のいずれかを一サイクル中に複数回の処理を繰り返すことを特徴とするものである。

さらに請求項10記載の発明は、一の表面処理過程及び他の表面処理過程のいずれか、或いは両方と、基板上で単位層ごとの薄膜を形成する成膜過程とが連続して処理されることを特徴とするものである。

請求項11記載の発明は、成膜過程、一の表面処理過程及び他の表面処理過程のいずれかの後に残留ガスを真空排気することを特徴とする。

請求項12記載の発明は、一の表面処理過程が、余剰薄膜成分の引き抜き処理をする過程であり、他の表面処理過程が薄膜成分の添加処理をする過程であることを特徴とするものである。

[0010] 請求項13記載の発明は、一サイクルの最終過程が、活性種を含むシリコンを除く薄膜成分含有ガスで表面処理する過程であることを特徴とする。

請求項14記載の発明は、水素ガスに代えて、窒素ガス及び希ガスのいずれかを用いたことを特徴とする。

請求項15記載の発明は、薄膜成分含有ガスが、シリコンの水素化物及びシリコンのハロゲン化物のいずれかと、窒素及び窒素の水素化物のいずれか、或いは両方とであることを特徴とするものである。

請求項16記載の発明は、表面処理における活性種を含む薄膜成分含有ガスが窒素ガス及び窒素の水素化物のいずれか、或いは両方であることを特徴とする。

請求項17記載の発明は、薄膜成分含有ガスがモノシランガス及びアンモニアガスであり、成膜過程がシリコン窒化膜を基板上で単位層ごとに形成するものであり、他の表面処理過程が活性種を含むアンモニアガスで単位層ごとのシリコン窒化膜の表面処理をするものであることを特徴とする。

請求項18記載の発明は、一サイクルの最終過程が、活性種を含む薄膜成分含有ガスであるアンモニアガスで表面処理する過程であることを特徴とする。

発明の効果

[0011] 本発明の単位層ポスト処理触媒蒸着装置は、瞬時のガス導入の切り換えが可能であるので、単位層ごとの成膜を行うことができるとともに、成膜した単位層ごとに表面処理を行うことができ、面内膜厚均一性、ステップカバレージ及び膜質の向上を図ることができるという効果を有する。

また本発明の単位層ポスト処理成膜方法では、単位層ごとに成膜後、表面処理しているので、膜厚の面内均一性の向上、ステップカバレージの向上及び膜質特性の向上した積層薄膜を形成することができるという効果を有する。

図面の簡単な説明

[0012] [図1]本発明の実施形態に係る単位層ポスト処理触媒化学蒸着装置を示す概略構成図である。

[図2]本実施形態に係る単位層ポスト処理成膜方法のガス供給タイミングチャートの一例を示す図である。

[図3]ガス供給タイミングチャートを示す図。

[図4]ガス供給タイミングチャートを示す図。

[図5]ガス供給タイミングチャートを示す図。

[図6]ガス供給タイミングチャートを示す図。

[図7]ガス供給タイミングチャートを示す図。

[図8]NH₃供給のみを変化させた時のステップカバレージ変化を示す図である。

[図9]NH₃供給抑制下でのステップカバレージ改善用添加ガスとしてのH₂とN₂の効果

を比較した図である。

[図10]in-situポスト処理圧依存性を示す図である。

[図11]複合ポスト処理時の水素処理効果を示す図である。

[図12]複合ポスト処理時のガス雰囲気依存性を示す図である。

[図13]積層されたCat-SiN膜の単位膜厚依存性を示す図である。

[図14]アンモニア抑制の $\text{SiH}_4/\text{NH}_3/\text{H}_2$ によるシリコン基板上のSiN膜の組成比を示す図であり、(a)は水素ガス表面処理を先行させた場合を示し、(b)はアンモニアガス表面処理を先行させた場合を示す。

[図15]シリコン基板上50 ÅのSiN膜上に形成されたSiNの組成比を示す図であり、(a)は水素ガス表面処理を先行させた場合を示し、(b)はアンモニアガス表面処理を先行させた場合を示す。

[図16]ポスト処理時のガス導入順番依存性を示す図である。

[図17]標準Cat-SiNによる単層膜、適合化Cat-SiN単位層単位ポスト処理による積層膜及びPECVD-SiNによる単層膜の水素含有量を示す図である。

[図18]各Cat-SiN膜の水素含有量を比較する図である。

[図19]実施例1に係る成膜方法と従来の成膜方法との成膜条件を示す図である。

[図20]実施例2に係る成膜方法と従来の成膜方法との成膜条件を示す図である。

[図21]実施例2に係る成膜方法と従来の成膜方法とによって形成された各シリコン窒化膜に対する、カバレッジとI-V電気耐圧特性の測定結果を示す図である。

[図22]実施例3に係る成膜方法と従来の成膜方法との成膜条件を示す図である。

[図23]実施例3に係る成膜方法と従来の成膜方法とによって形成された各シリコン窒化膜に対する、膜厚の面内均一性とエッチング液に対する耐食性(エッチング速度)の測定結果を示す図である。

符号の説明

- [0013] 1 単位層ポスト処理触媒化学蒸着装置
 2 反応容器
 3 原料ガス
 4 ガス導入部

- 5 基板
- 6 基板ホルダー
- 8 触媒体
- 9 ガス供給多岐管
- 10 反応系
- 11 ガス供給系
- 13 排気系
- 15 ガス噴出口
- 21 シランガス導入ライン
- 23 アンモニアガス導入ライン
- 25 水素ガス導入ライン
- 27 窒素ガス導入ライン
- 31、53 手動弁
- 33 マスフローコントローラ
- 34 第1空圧式操作弁
- 35 第2空圧式操作弁
- 37 逆止弁
- 39 ベントライン
- 41 補助ポンプ
- 43 ターボ分子ポンプ
- 45 圧力制御メインバルブ
- 47 サブバルブ
- 49 真空ゲージ
- 51 リリーフバルブ
- 55 ゲートバルブ
- 57 ロードロック室

発明を実施するための最良の形態

[0014] 本発明の単位層ポスト処理触媒化学蒸着装置は、真空排気可能な反応容器内で

抵抗加熱した発熱触媒体の触媒作用を利用して基板上に薄膜を形成する触媒化学蒸着装置であって、薄膜成分含有ガス及び水素ガスの流量をパルス状に反応容器内に導入可能なガス供給系と、真空排気かつ圧力制御可能な排気系とを備え、パルス状に導入された薄膜成分含有ガス及び水素ガスが発熱触媒体に接触し分解し、基板上で単位層ごとの薄膜を形成し、単位層ごとの薄膜を表面処理して積層薄膜を形成するものである。

[0015] 以下、図1〜図18に基づき、実質的に同一又は対応するものには同一符号を用いて、本発明による単位層ポスト処理触媒化学蒸着装置の好適な実施の形態を説明する。

図1は、本発明の実施形態に係る単位層ポスト処理触媒化学蒸着装置を示す概略構成図である。

本実施形態にかかる単位層ポスト処理触媒化学蒸着装置1は、反応系10と、ガス供給系11と、排気系13とを備える。

この単位層ポスト処理触媒化学蒸着装置1における反応系10の反応容器2内の上部には、反応容器2内に原料ガス3を導入するためのガス導入部4が設けられており、反応容器2内の下部には、ガス導入部4と対向する位置に基板5を載置する基板ホルダー6が設けられている。

[0016] 基板ホルダー6内には、基板ホルダー6上に載置される基板5を所定温度に加熱するためのヒータ7が設けられている。

また、反応容器2内のガス導入部4と基板ホルダー6との間のガス導入部4側には、ガス導入部4から導入される原料ガスを加熱して分解するための触媒作用を有する触媒体8が設けられている。

ガス導入部4の触媒体8側にはガス噴出口15が設けられており、噴出した原料ガス3が触媒体8に直ぐに接触するようになっている。

触媒体8として、本実施形態ではコイル状に巻かれたタングステン細線などの高融点金属細線を用いているが、これに限らず、例えばイリジウム、レニウム、インジウム、モリブデン、タンタル及びニオブ等が使用可能であり、さらにこれらの合金でもよい。

[0017] ガス導入部4に接続されたガス供給多岐管9には、原料ガスとしてのシランガス(Si

H_4)、アンモニアガス(NH_3)及び水素ガス(H_2)をそれぞれ供給するガス供給系11が接続されており、シランガスとアンモニアガスは混合されてガス供給多岐管9を介してガス導入部4に供給される。

薄膜成分としてシリコンを含む薄膜成分含有ガスとしてはシランガスの他に、ジシラン(Si_2H_6)、トリシラン(Si_3H_8)、四フッ化シリコン(SiF_4)、四塩化シリコン($SiCl_4$)及びジクロロシラン(SiH_2Cl_2)等のSiの水素化物やハロゲン元素含有Si原料ガスが使用可能である。

[0018] また窒素成分を含有するガスとしてはアンモニアの他に、窒素(N_2)やヒドラジン(N_2H_4)などの窒素を含む化合物の窒素水素化物が使用可能である。

水素ガスの他にアルゴンやヘリウムなどの希ガス及び窒素ガスが使用可能である。

ここで、薄膜成分含有ガスは蒸気を含むものであり、例えば室温で液体のものはキャリアガスでバブリングにより蒸気圧が調整された薄膜成分含有ガスとして使用される。

ガス供給系11は、原料ガス3を供給するシランガス導入ライン21、アンモニアガス導入ライン23、水素ガス導入ライン25及び窒素ガス導入ライン27を有しており、それぞれのラインは手動弁31、マスフローコントローラ33、第1空圧式操作弁34及び第2空圧式操作弁35により原料ガスの質量流量を設定かつ制御して瞬時に切り換え可能で、ガス供給多岐管9に供給されるようになっている。

[0019] 第1空圧式操作弁34及び第2空圧式操作弁35は設定流量の変動を最小限に抑えて矩形パルス状の質量流量を反応容器側へ切り換えるものである。

矩形パルス状の質量流量を反応容器2側へ流すときは、ガス導入前に第1空圧式操作弁34を開、第2空圧式操作弁35を閉にして所定設定流量をベント側へ流して安定的な質量流量にしてから、第1空圧式操作弁34と第2空圧式操作弁35との開閉を瞬時に切り換えることにより矩形状のステップパルス状の質量流量を可能にしている。

ベント側ラインに原料ガスが流されるとき、これに対応して窒素ガスが流されるようになっている。図1中、ベントライン39の37は逆止弁を示す。

なお、この窒素ガス導入ライン27は、反応系10のページ及び成膜終了後の常圧

復帰等で使用される窒素ガスを供給する。

排気系13は、補助排気ポンプ41と、ターボ分子ポンプ43と、圧力制御メインバルブ45と、サブバルブ47と、真空ゲージ49とを備え、反応容器2は真空排気可能になっている。

[0020] なお、51はリリースバルブ、53は手動弁を示し、このラインは常圧復帰の際のベントラインである。

圧力制御メインバルブ45は真空ゲージ49の検出信号に基づいて設定圧力になるようにバルブの開度を制御して反応容器2内の真空度を制御するようになっている。

反応系10、ガス供給系11及び排気系13は、真空排気やガスの導入に伴うバルブの開閉や質量流量の設定、触媒体への電流供給等のプロセスシーケンスは図示しないコンピュータで制御され、例えば操作パネルからプロセス条件及びシーケンス処理などのレシピを設定できるようになっている。

[0021] なお、図1中、55はゲートバルブ、57はロードロック室を示す。

次に単位層ポスト処理触媒化学蒸着装置1の使用方法を説明する。

まず、ロードロック室57に基板を搬送後、ゲートバルブ55を介して反応容器2内に基板5を搬入して基板ホルダー6上に載置する。

次に、反応容器2内を真空排気しつつ、水素ガスや窒素ガスでパージ後、これらのパージガスで所定圧力に制御する。

このとき、ヒータ7に通電して抵抗加熱し、基板ホルダー6上の基板5を所定温度(例えば200℃～600℃程度)に加熱すると共に、触媒体(タングステン細線など)8に通電して抵抗加熱し、触媒体8を所定温度(例えば1600℃～1800℃程度)に加熱しておく。

[0022] さらに、薄膜成分含有ガスを導入前に第1空圧式操作弁34を開に、第2空圧式操作弁35閉にして所定設定流量をベント側へ流して安定的な質量流量にしておく。

そして、第1空圧式操作弁34と第2空圧式操作弁35との開閉を瞬時に切り換えて、ガス供給管9を通してガス導入部4に原料ガス(シランガスとアンモニアガスの混合ガス、及び水素ガス)の質量流量を矩形パルス状に導入し、ガス導入部4の下面に形成した複数のガス噴出口15からこの原料ガスが触媒体8に向けて噴出する。

これにより、原料ガスが加熱されている触媒体8によって接触熱分解されて、基板5上にシリコン窒化膜が例えば単分子層ごとを単位層として成膜される(以下、この工程を成膜工程という)。

[0023] このときの成膜条件は、シランガス(SiH_4)の流量が7sccm、アンモニアガス(NH_3)の流量が10sccm、水素ガス(H_2)の流量が10sccm、反応容器2内の圧力が10Pa、触媒体8の温度が1700℃であり、このときの1回の例えば10秒間の成膜工程で、本実施形態では膜厚が1nmの極薄のシリコン窒化膜を得る。

そして、引き続きこの1回の単位層の成膜工程後にガス供給多岐管9を通してガス導入部4に水素ガスを例えば15秒間導入し、ガス噴出口15から噴出される水素ガスが、加熱されている触媒体8を経由することにより活性化されて基板5上に供給される。

これにより、基板5上に形成されているシリコン窒化膜表面が活性化された水素ガスに晒され、シリコン窒化膜表面の組成が改善される(以下、この工程を一の表面処理工程という)。

[0024] そして、引き続きこの一の表面処理工程後にガス供給多岐管9を通してガス導入部4にアンモニアガスを例えば15秒間導入し、ガス噴出口15から噴出されるアンモニアガスが、加熱されている触媒体8を経由することにより活性化されて基板5上に供給される。

この一連のサイクルを繰り返すことにより単位層ごとに表面処理された積層薄膜が堆積する。

このように本実施形態では、瞬時のガス導入の切り換え、圧力制御及び高速真空排気処理が可能なので、矩形パルス状に薄膜成分含有ガス及び水素ガス等を導入することができ、例えば1700℃の発熱触媒体に接触し分解し、基板上で単位層ごとの薄膜を形成し、その単位層ごとの薄膜に表面処理して積層薄膜を形成することができる。

[0025] 次に、単位層ポスト処理触媒化学蒸着装置1を用いた単位層ごとの単位層ポスト処理成膜方法について説明する。

この単位層ポスト処理成膜方法は、真空排気可能な反応容器内で抵抗加熱した発

熱触媒体の触媒作用を利用して基板上に薄膜を形成する触媒化学蒸着法であって、薄膜成分含有ガス及び水素ガスの流量をパルス状に導入して発熱触媒体に接触させて活性種を発生させる活性化過程と、基板上で単位層ごとの薄膜を形成する成膜過程と、活性種を含む水素ガスで単位層ごとの薄膜の表面処理をする一の表面処理過程及び活性種を含む薄膜成分含有ガスで単位層ごとの薄膜の表面処理をする他の表面処理過程の先後を問わず両方の表面処理をする過程とを備え、成膜後に表面処理した単位層の薄膜を形成する一連の過程を一サイクルとして、複数のサイクルを繰り返して、積層された薄膜を形成するものである。

[0026] 以下、詳細に説明する。

プロセス条件は 触媒 (Cat) 線である W (タングステン) の温度を 1700°C 、基板加熱ヒータ温度を $100\sim 300^{\circ}\text{C}$ とし、8 インチ Si ウエハを基板として用いる。

例としてシリコン窒化膜について説明する。

図2は本実施形態に係る単位層ポスト処理成膜方法のガス供給タイミングチャートの一例を示す図である。

図2を参照して、本実施形態にかかる単位層ポスト処理成膜方法は、 $\text{SiH}_4/\text{NH}_3/\text{H}_2 = [7/10/10]\text{sccm}$ 、 10Pa の条件で単位層 SiN を成膜後に5秒間排気処理し、 H_2 でその場 (in-situ) ポスト処理を行う。

その後再び5秒間排気処理し、さらに NH_3 で in-situ ポスト処理を行うことを1サイクルとしている。

[0027] このタイミングチャートではシリコン窒化膜の成分ガスである NH_3 でのポスト処理に引き続いて連続して成膜処理を行い、ポスト処理及び成膜処理を一処理で行っている。

図3～図7はガス供給タイミングチャートの他の例を示す。各共通プロセス条件は発熱触媒体の温度が 1700°C 、圧力が 10Pa である。

図3は、成膜→水素表面処理→アンモニア表面処理→成膜→・・・を示す図である。

また図4は、成膜→アンモニア表面処理→水素表面処理→成膜→・・・を示し、図5は成膜→水素表面処理→アンモニア表面処理→水素表面処理→成膜→・・・を

示し、図6は成膜→アンモニア表面処理→水素表面処理→アンモニア表面処理→成膜→・・・を示し、図7は成膜→真空排気→水素表面処理→アンモニア表面処理→真空排気→成膜→・・・を示す図である。

図3に示す例では、成膜処理における水素ガス導入と、その後の水素表面処理を連続して処理し、さらにアンモニア表面処理後、成膜処理におけるアンモニアガス導入とを連続して処理している。

[0028] このように成膜処理及び表面処理における原料ガスの導入を一処理で行うと流量及び圧力の変動を小さく抑えることができる。

図7に示す例では、成膜処理の前後に真空排気して雰囲気残留ガスを一掃することにより、ガスメモリ効果を消滅させている。

このように成膜の前後で真空排気することによりガス供給の有無を確実にでき、例えば単分子層ごとの成膜が可能になる。

図8は、プロセス条件が SiH_4/H_2 供給を一定([7/10]sccm)に保持したまま、 NH_3 供給のみを変化させた時のステップカバレッジ変化を示したものである。

図8に示すように、ステップカバレッジ改善が NH_3 供給抑制に対して漸進的ではなく、ある限界([SiH_4/NH_3]供給比率 $\approx 1/2$ 程度)を超えて極端に抑制されると破滅的に突然もたらされるが、 NH_3 供給を完全に遮断した[SiH_4/H_2]原料だけによる成膜系(すなわちCat-CVDによるa-Si成膜系)では再びステップカバレッジが劣化する。

[0029] また、基板温度設定を上昇させるとステップカバレッジ改善が消失する傾向にある。

図9は、 NH_3 供給抑制下でのステップカバレッジ改善用添加ガスとしての H_2 と N_2 の効果を比較した図である。

図9で明らかなように、ステップカバレッジは添加ガスが窒素よりも水素ガスの方が極めて良好である。

したがって、ステップカバレッジの改善のためには、添加ガスの種類として H_2 が好ましい。

図8及び図9から、 NH_3 由来のCatラジカル(Cat-NH_3)と H_2 由来のCatラジカル又はH原子(Cat-H_2)の競争吸着過程中に介在すると推定される堆積中の表面過

程阻害が、顕著にシリッチなSiN表面においてのみ発生することが示されている様に見える。

[0030] SiN膜 Cat-CVD系において添加 H_2 の果たす役割のひとつは、シリッチなSiNが成膜される $[SiH_4/NH_3]$ 供給条件下でのバックエッチ種の可能性を指摘できる。

堆積中のシリッチSiN膜表面に発生する余剰Siは、共存するCat- H_2 に SiH_n ($n \leq 4$) 気相シリルラジカルを生成するエッチング反応の攻撃サイトをただちに提供し、母層であるSiNの堆積にこれと競争的なバックエッチ過程が重畳すると考えられる。

[0031] このことは一面では堆積中SiNの表面過程阻害の発生にはかならず、系の表面過程律速側への移行を通したステップカバレジ改善の一因になっていると推察される。

SiH_2Cl_2 (ジクロロシラン; DCS)、 Si_2Cl_6 (ヘキサクロロジシラン; HCD)、 $SiCl_4$ (四塩化シリコン; TCS)、 SiH_2F_2 (ジフロロシラン; DFS)、 SiF_4 (四フッ化シリコン; TF S) 等のハロゲン元素含有Si原料ガスの使用によって酸化性バックエッチ種を堆積中に関与させ得る熱CVD系と異なり、 SiH_4 、 Si_2H_6 等の飽和水素化SiをSi原料ガスとして使用する熱CVD系ではHCl、HFガス等のハロゲン元素含有ガスを別途添加しない限り一般に良好なカバレジは得にくいと考えられる。

[0032] NH_3 供給を極端に抑制した $[SiH_4/NH_3/H_2]$ 原料によるシリッチSiN膜 Cat-CVD系は、 H_2 が「還元性バックエッチ種」として機能できる希少かつ貴重なCVD系と言える。

このことは、堆積にかかわるラジカルの発生場所を基板から遠く離れた触媒体上に局在させる、というCat-CVDの基本原則と密接に結びついている様にも見える。

Cat- H_2 ラジカルの発生にとっては理想的な2000℃近い超高温を利用できるにもかかわらず発生ラジカルの吸着媒である基板の温度は、膜堆積の表面過程制御に最適なそれに独立に超低温に設定できることと、Cat- H_2 ラジカルの基板への輸送媒質である[触媒体⇄基板]間の気相を放電が存在しない「静かな(かつ衝突による輸送中失活機会の少ない超低圧の)気相」にできるということがあいまって、堆積中基板表面で高濃度で安定なHサーファクタントの形成が促進されるのだろうと推定している。

図10は1nm厚のSiN単位層を約100層積層した100nm厚SiNの屈折率、単位層

当たりの成膜速度、及び8インチ基板面内膜厚分布のin-situポスト処理圧依存性を示す図である。

- [0033] 図10に示すように、屈折率、成膜速度及び面内膜厚均一性は、処理圧にはほとんど依存しないもののポスト処理雰囲気(ガス種)、即ちアンモニアガスと水素ガスとの差異には影響されることが示されている。

ここで、ポスト処理雰囲気とは、例えば[A(20秒)→排気(5秒)→NH₃(10秒)]で表記される連続的なポスト処理手順のうち「雰囲気A」に相当するものである。つまり「雰囲気A」でのガス種選択にかかわらずNH₃処理は必ず受けている。

「雰囲気A」をNH₃とすることでCat-NH₃照射のみで構成されるin-situポスト処理を適用した時よりも、「雰囲気A」をH₂としてCat-H₂照射される期間も設定した複合的内容のポスト処理を適用した時の方が、屈折率、単位層当たりの成膜速度及び8インチ基板面内膜厚分布とも有意に低くなっている。

実際、これらのSiN膜を誘電体とするMIS構造キャパシタで測定されたリーク電流は、図11に示すように、Cat-H₂照射される期間も設定した複合的なポスト処理を施して積層したCat-CVDSiNの方がCat-NH₃照射のみのポスト処理によるそれよりも少ない。

- [0034] SiリッチなSiNCat-CVD系における表面過程阻害的なサーファクタントとしてのCat-H₂の可能性に言及したが、この時の堆積中、表面の余剰Siの気相シリルラジカルへの水素化バックエッチングは、“余剰Siの引き抜き”という意味でポスト処理期間中のSiN組成矯正剤としてのCat-H₂の可能性を示唆する。

上記の結果は、不足しているNを補填する「ポスト窒化」だけでなく過剰なSiを除去する「Si引き抜き」もSiリッチSiN膜の組成矯正手段として有効であることを示している様に見える。

図12はCat-H₂照射とCat-NH₃照射を併用する“複合ポスト処理”時のガス雰囲気の照射順番がリーク電流に与える影響を示す図である。

図12に示すように、順番の影響がほとんどないことよりも(Cat-NH₃照射を関与させず)Cat-H₂照射のみで構成されるポスト処理の場合は、組成矯正効果が不十分であることを示している。

したがって、化学量論組成化には「Si引き抜き」と「ポスト窒化」を併用すべきである。

図13は、プロセス条件が最適化された”複合ポスト処理”を施す単位層ごとのCat-CVDによる積層SiN膜のリーク電流の単位層膜厚依存を示す図である。

図13に示すように、単位層膜厚が薄くなるにつれてリーク電流が低減している。

したがって、一サイクル当たりの堆積膜厚を薄く、好ましくは単分子層を単位として単位層ごとにポスト処理するほどリーク電流が低減され、電気的特性が良好になる。

[0035] 次に本実施形態におけるガス導入の順番について説明する。

CVD開始時の原料ガスの導入順番は、基板表面上の初期核発生プロセスへの影響を通して[基板⇄堆積膜]界面の特性に決定的な影響を与えることが広く知られている。

図14はガス種の違いによる表面処理とSiN膜の膜厚方向元素プロファイルを示す図である。

図14に示した例は、30nm厚の単層SiN膜を $[\text{SiH}_4/\text{NH}_3/\text{H}_2]$ 原料のCat-CVDで成膜する際、成膜開始直前に NH_3 又は H_2 のみを30秒間、先行導入させるステップを設けたもので、成膜時の各ガス流量は $[\text{SiH}_4/\text{NH}_3/\text{H}_2] = [7/10/10]\text{sc cm}$ であり、顕著にSiリッチではあるが良好なステップカバレッジが得られる条件である。30秒間先行導入時の NH_3 又は H_2 流量も成膜時のそれと同一である。

[0036] NH_3 先行導入時には、導入後30秒が経過した時点で SiH_4 と H_2 を同時に導入することでSiN-CVDが開始し、一方、 H_2 先行導入時には30秒後に SiH_4 と NH_3 を同時に導入することでSiN-CVDが開始する。

なお、単層SiNのCat-CVDでは”30秒間 NH_3 先行導入”を標準にしている。

図14(a)及び(b)に示すように、成膜時のガス条件が同一であるにもかかわらず、先行導入するガスの種類によって膜組成が[Si基板⇄堆積膜]界面付近のみならず膜厚方向全体にわたって大幅に異なっている。

[0037] さらに、” H_2 先行導入”のCat-CVDでは、成膜時の NH_3 供給を極端に抑制しているにもかかわらず、 NH_3 を十分に供給したCat-CVD時と類似したステップカバレッジの不十分なSiNが堆積し、屈折率の大幅な低下と堆積速度の顕著な(本例では

2倍程度)増大も観測されていて、 NH_3 の分解効率が向上している様に見える。

図15(a)及び(b)は、基板として表面に予め5nm厚のSiNを成膜したSi基板を使用した場合を示すが、この下敷きSiNの組成にも依存せず、Si基板上に直接成膜した場合と同じ傾向になっている。

[0038] したがって、基板表面の修飾状態や材質には鈍感に堆積膜全体の性質が決定されている。系に関与する「表面」としては生成ラジカルの吸着媒である基板表面のほか、ラジカル生成場所であるCat線表面もある、というCat-CVD特有の状況を勘案するならば、上記現象の起源は基板表面での過程よりもCat線表面での過程に求めるべきことが示唆されている。

[0039] ところでCat-CVDにおいてはこれまで、化学量論組成のSiNを堆積するためには、例えばプラズマCVD系に比較して、異常に大きな $[\text{NH}_3/\text{SiH}_4]$ 供給比率(通常は20以上程度)にする必要があったが、これは SiH_4 と NH_3 のCat線上共存時の NH_3 分解効率の不可避的低下、ということに帰せられてきた。

しかし H_2 先行導入時に NH_3 の分解効率が大きく向上するということは、多元ガス系使用プロセス時の自己被毒によって低下したCat線の触媒能が、直前の H_2 被曝によって再生できることを示唆している。

[0040] この観点からは、循環的な成膜プロセスである単位層ごとの(Layer-by-Layer)CVD系において、ある単位層成膜直後のポスト処理には次の単位層成膜の前処理の役割も同時にある、という点に注意が必要である。

したがってCat- H_2 及びCat- NH_3 導入による連続的なポスト処理は、高ステップカバレジを得るためにはCat- NH_3 導入処理で終了するのが望ましい。

図16はポスト処理時のガス導入順番依存性を示す図である。

図16に示すように、“in-situポスト処理”中のCat- H_2 とCat- NH_3 の照射順番が積層SiNのステップカバレジに与える影響は、屈折率が同一でも順番によりステップカバレジは一変しており、高ステップカバレジを得るためには単位膜成膜後に後処理としてアンモニアを導入するのが極めて効果的である。

[0041] 次に本実施形態による膜質について説明する。

図17は標準Cat-SiNによる単層膜、適合化Cat-SiN単位層単位ポスト処理によ

る積層膜及びPECVD-SiNによる単層膜の水素含有量を示す図である。

SiN膜中の水素含有量をFTIRスペクトルによって評価した結果、図17に示すように本実施形態のLayer-by-LayerCVDプロセスでは、膜中水素含有量が減少する。

十分にNH₃を供給する従来標準条件の単層Cat-CVDSiN膜においても含有水素量がPECVD によるものより少ないことは以前より知られているが、本実施形態のように各単位層毎にCat-H₂照射とCat-NH₃照射を併用する”in-situ複合ポスト処理”Cat-CVDで成膜すると、さらに減少し、 $2.2 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ 程度にまでなる。

[0042] 図18はH₂添加やNH₃供給抑制及び積層膜構造が含有水素量に与える影響を比較した図である。

図18から、H₂を添加し、かつ、極端にNH₃供給を抑制した[SiH₄/NH₃/H₂]原料のCat-CVDでは、SiリッチSiN膜を単位層とする積層SiN膜中の水素含有量は、H₂を添加せず、かつ、NH₃を十分供給した[SiH₄/NH₃]原料を使用するCat-CVDSiN中のそれより、積層膜か単層膜かを問わずむしろ少ない。

また、原料ガスにH₂添加がない場合、積層膜化によっても含有水素量低減効果はでない。

さらに、H₂を添加し、かつ、極端にNH₃供給を抑制した[SiH₄/NH₃/H₂]原料のCat-CVDでは、SiリッチSiN膜であっても単層厚膜では水素含有量が逆に増大し最も多くなる。

[0043] 以上の説明から明らかなように水素ガスによる表面処理過程が余剰Siの引き抜き処理であり、アンモニアガスによる表面処理がNを補填する添加処理であるといえ、このような処理を複合化したプロセスにより膜厚の均一性及び膜質の向上を図ることができる。

また一サイクルの最終過程をアンモニアガスによる表面処理をすることによりステップカバレジが格段によくなる。

このように本実施形態にかかる単位層ポスト処理成膜方法では、面内膜厚均一性、ステップカバレジ及び膜質の良好な薄膜を形成することができる。

実施例

[0044] 次に、実施例について説明する。

(実施例1)

実施例1では、図1を参照して、10Paの減圧下、ヒータ7に通電して抵抗加熱し、基板ホルダー6上の基板5を例えば200℃に加熱すると共に、触媒体(タングステン細線など)8に通電して抵抗加熱し、触媒体8を1700℃に加熱している。

成膜条件は、図19に示すように、シランガス(SiH_4)の流量が7sccm、アンモニアガス(NH_3)の流量が10sccm、水素ガス(H_2)の流量が10sccm、反応容器2内の圧力が10Pa、触媒体8の温度が1700℃であり、このときの1回の10秒間の成膜工程で、本実施例では膜厚が1nmの極薄のシリコン窒化膜を得る。

図2に示したタイミングチャートで、成膜工程、一及び他の表面処理工程を1サイクルとし、この1サイクルの成膜工程、一及び他の表面処理工程を連続して本実施例では50回繰り返して、最終的に総膜厚が50nmのシリコン窒化膜を形成した。

総膜厚が50nmのシリコン窒化膜に対して、フーリエ変換赤外分光光度計(FTIR)で測定したシリコン窒化膜中の水素濃度(水素含有量)は $2 \times 10^{21} \text{atom/cm}^3$ であった。

[0045] これに対し、従来の方法のように一度の成膜工程で成膜された膜厚が50nmのシリコン窒化膜に対して、フーリエ変換赤外分光光度計(FTIR)で測定したこのシリコン窒化膜中の水素濃度は $7 \times 10^{21} \text{atom/cm}^3$ であった。

なお、このときの従来の成膜条件は、図19に示すように、シランガス(SiH_4)の流量が7sccm、アンモニアガス(NH_3)の流量が10sccm、水素ガス(H_2)の流量が10sccm、反応容器2内の圧力が10Pa、触媒体8の温度:1700℃であり(これらの条件は、本発明の実施形態における成膜方法の場合と同じ条件)、このときの1回の成膜工程で膜厚が50nmのシリコン窒化膜を得る。

この結果から明らかなように、本発明の成膜工程、一及び他の表面処理工程を1サイクルとし、この1サイクルの成膜工程、一及び他の表面処理工程を連続して複数回繰り返して、最終的に所望の膜厚のシリコン窒化膜を得る本願発明に係る成膜方法によれば、従来の成膜方法で得られるシリコン窒化膜の水素濃度水素濃度の値に対して大幅に低くなる。

したがって、高電界印加時のリーク電流が増加することもなく、長期にわたって信頼性の高い高品位なシリコン窒化膜を提供することができる。

[0046] 〈実施例2〉

実施例1では、1回の成膜工程で膜厚が1nmのシリコン窒化膜を成膜し、この成膜工程、一の表面処理工程及び他の表面処理工程の一サイクルの工程を連続して50回繰り返して最終的に膜厚が50nmのシリコン窒化膜を形成したが、実施例2では、実施例1と同様の成膜方法で、一サイクルの工程で膜厚が1nmのシリコン窒化膜を成膜し、この一サイクルの処理工程を連続して100回繰り返して最終的に膜厚が100nmのシリコン窒化膜を形成した。

このときのプロセス成膜条件は、図20に示すように、シランガス(SiH_4)の流量が7sccm、アンモニアガス(NH_3)の流量が10sccm、水素ガス(H_2)の流量が10sccm、反応容器2内の圧力が10Pa、触媒体8の温度が1700℃であり(これらの条件は、実施例1の場合と同じ条件)、このときの1回の成膜工程で膜厚が1nmのシリコン窒化膜を得る。

[0047] また、実施例2においても、実施例1と同様に一の表面処理工程では水素ガスを導入し、他の表面処理工程ではアンモニアガスを導入した。

実施例2による成膜方法で得られた総膜厚が100nmのシリコン窒化膜の、ステップカバレッジ(%)と電流-電圧(I-V)電気耐圧特性(MV/cm)を測定したところ、図21に示すような測定結果、即ち、シリコン窒化膜のサイドカバレッジが72%、ボトムカバレッジが90%、I-V電気特性耐圧が4.8MV/cmと得られた。

また、実施例2の成膜方法に対する比較のために、従来の方法のように一度の成膜工程で成膜された膜厚が100nmのシリコン窒化膜に対して、カバレッジ(%)と電流-電圧(I-V)電気特性耐圧(MV/cm)を測定したところ、図21に示すような測定結果、シリコン窒化膜のサイドカバレッジが72%、ボトムカバレッジが90%、I-V電気特性耐圧が0.1MV/cm以下と得られた。

[0048] なお、このときの成膜条件は、図20に示すように、シランガス(SiH_4)の流量が7sccm、アンモニアガス(NH_3)の流量が10sccm、水素ガス(H_2)の流量が10sccm、反応容器2内の圧力が10Pa、触媒体8の温度が1700℃であり(これらの条件は、実施

例2における成膜方法の場合と同じ条件)、このときの1回の成膜工程で膜厚が100nmのシリコン窒化膜を得る。

この結果から明らかなように、上記した成膜工程、一及び他の表面処理工程を1サイクルとし、この1サイクルの成膜工程、一の表面処理工程、他の表面処理工程を連続して複数回繰り返して、最終的に所望の膜厚のシリコン窒化膜を得る本願発明に係る成膜方法による方が、従来の成膜方法で得られるシリコン窒化膜に対して、ステップカバレッジが向上し、かつ、I-V電気耐圧特性も向上した。

[0049] 〈実施例3〉

実施例3では、実施例2と同様の成膜方法で、1回の成膜工程で膜厚が1nmのシリコン窒化膜を成膜し、この成膜工程、一の表面処理工程、他の表面処理工程を連続して100回繰り返して最終的に膜厚が100nmのシリコン窒化膜を形成した。

このときの成膜条件は、図22に示すように、シランガス(SiH_4)の流量が7sccm、アンモニアガス(NH_3)の流量が10sccm、水素ガス(H_2)の流量が10sccm、反応容器2内の圧力が10Pa、触媒体8の温度が1700℃であり(これらの条件は、実施例2における成膜方法の場合と同じ条件)、このときの1回の10秒間の成膜工程で、実施例3では膜厚が1nmの極薄のシリコン窒化膜を得る。

そして、成膜されたこの膜厚が100nmのシリコン窒化膜の、膜厚の面内均一性とバッファード弗酸によるエッチング速度を測定したところ、図23に示すような測定結果、即ち、面内均一性が±4%、エッチング速度が2nm/minと得られた。

[0050] また、実施例3の成膜方法に対する比較のために、従来の方法のように一度の成膜工程で成膜された膜厚が100nmのシリコン窒化膜に対して、膜厚の面内均一性とバッファード弗酸によるエッチング速度を測定したところ、図6に示すような測定結果、即ち、面内均一性が±10%、エッチング速度が6nm/minが得られた。

なお、このときの成膜条件は、図22に示すように、シランガス(SiH_4)の流量が7sccm、アンモニアガス(NH_3)の流量が100sccm、水素ガス(H_2)の流量が0sccm、反応容器2内の圧力が10Pa、触媒体8の温度が1700℃であり、このときの1回の成膜工程で膜厚が100nmのシリコン窒化膜を得る。

[0051] この結果から明らかなように、成膜工程、一の表面処理工程、他の表面処理工程を

1サイクルとし、この1サイクルの工程を連続して複数回繰り返して、最終的に所望の膜厚のシリコン窒化膜を得る本願発明に係る成膜方法による方が、従来の成膜方法で得られるシリコン窒化膜に対して、膜厚の面内均一性の向上を図ることができ、また、エッチング液に対する耐食性の向上も図ることができた。

なお、上記した本発明に係るシリコン窒化膜の成膜方法において、1サイクルの成膜工程、一の表面処理工程、他の表面処理工程を連続して複数回繰り返して行なう際に、1サイクルでの成膜工程、一の表面処理工程、他の表面処理工程の各処理時間、及びこの1サイクルの繰り返し回数は任意に設定して行なうことができる。

[0052] また、この1サイクルでの成膜工程、一の表面処理工程、他の表面処理工程との間の移行時に反応容器2内の圧力を任意に調整するようにしてもよい。

さらに、この1サイクルでの成膜工程後の一の表面処理工程、他の表面処理工程を交互に複数回繰り返すようにしてもよい。

産業上の利用可能性

[0053] 本発明の単位層ポスト処理触媒化学蒸着装置及び単位層ポスト処理成膜方法では、単分子層を単位とする積層された成膜を形成することができ、膜厚面内均一性、ステップカバレジ及び膜質の良好な薄膜を形成するのに有用である。

請求の範囲

- [1] 真空排気可能な反応容器内で抵抗加熱した発熱触媒体の触媒作用を利用して基板上に薄膜を形成する触媒化学蒸着装置であって、
薄膜成分含有ガス及び水素ガスの流量をパルス状に上記反応容器内に導入可能なガス供給系と、真空排気かつ圧力制御可能な排気系とを備え、
上記パルス状に導入された薄膜成分含有ガス及び水素ガスが上記発熱触媒体に接触し分解し、上記基板上で単位層ごとの薄膜を形成し、その単位層ごとの薄膜に表面処理して積層薄膜を形成する単位層ポスト処理触媒化学蒸着装置。
- [2] 前記表面処理が、活性種を含むシリコンを除く薄膜成分含有ガスによる表面処理及び活性種を含む水素ガスによる表面処理のいずれか、或いは両方であることを特徴とする請求項1記載の単位層ポスト処理触媒化学蒸着装置。
- [3] 前記発熱触媒体に水素ガスを照射して触媒能を再生させたことを特徴とする請求項1記載の単位層ポスト処理触媒化学蒸着装置。
- [4] 前記表面処理が、余剰薄膜成分の引き抜き処理及び薄膜成分の直接的な添加処理のいずれか、或いは両方であることを特徴とする請求項1記載の単位層ポスト処理触媒化学蒸着装置。
- [5] 前記水素ガスに代えて、窒素ガス及び希ガスのいずれかを用いたことを特徴とする請求項1に記載の単位層ポスト処理触媒化学蒸着装置。
- [6] 前記薄膜成分含有ガスが、シリコンの水素化物及びシリコンのハロゲン化物のいずれかと、窒素及び窒素の水素化物のいずれか、或いは両方とであることを特徴とする請求項1記載の単位層ポスト処理触媒化学蒸着装置。
- [7] 前記表面処理における活性種を含む薄膜成分含有ガスが窒素及び窒素の水素化物のいずれか、或いは両方であることを特徴とする請求項1記載の単位層ポスト処理触媒化学蒸着装置。
- [8] 真空排気可能な反応容器内で抵抗加熱した発熱触媒体の触媒作用を利用して基板上に薄膜を形成する触媒化学蒸着法であって、
薄膜成分含有ガス及び水素ガスの流量をパルス状に導入して上記発熱触媒体に接触させて活性種を発生させる活性化過程と、基板上で単位層ごとの薄膜を形成す

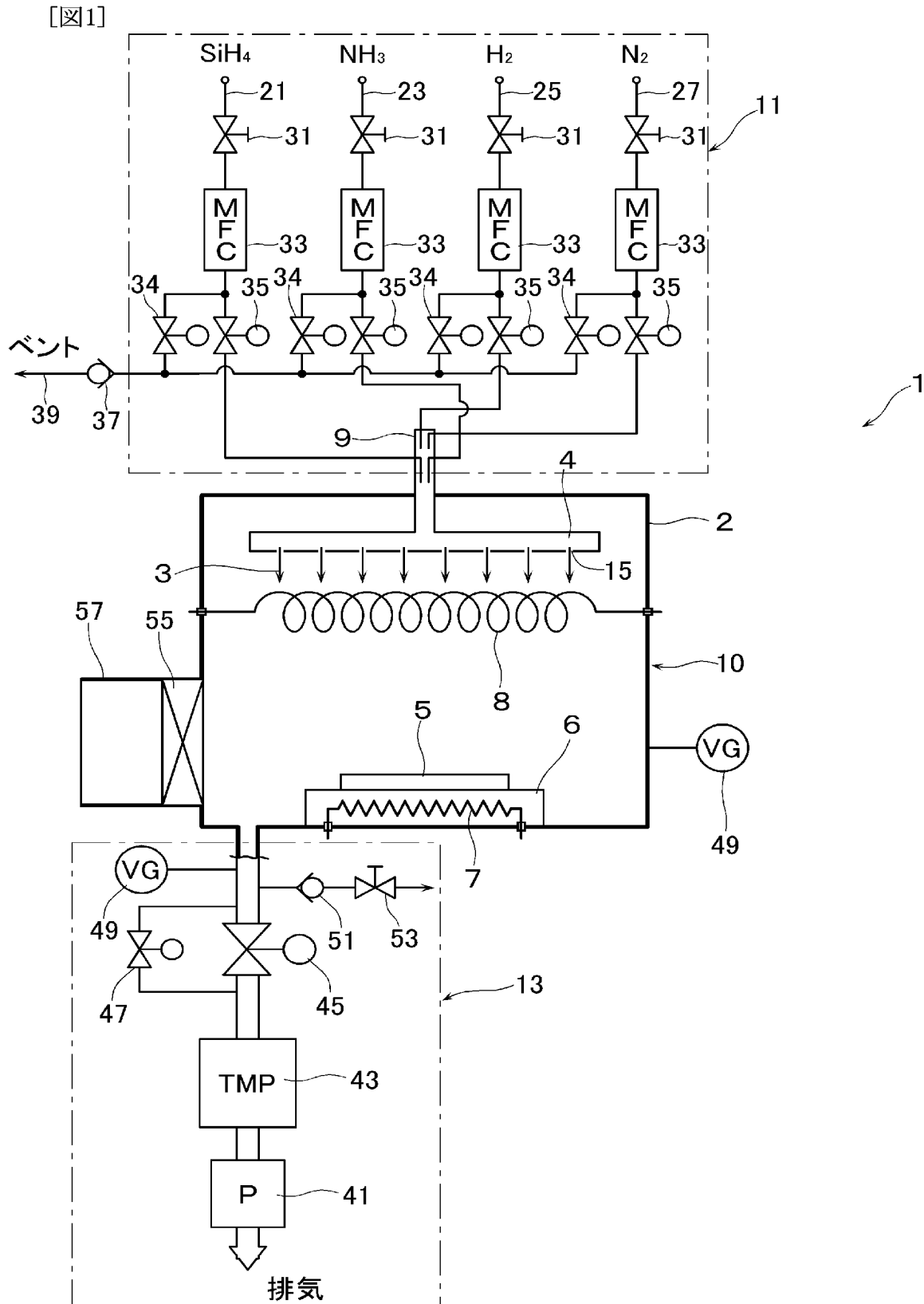
る成膜過程と、活性種を含む水素ガスで単位層ごとの薄膜の表面処理をする一の表面処理過程及び活性種を含む薄膜成分含有ガスで単位層ごとの薄膜の表面処理をする他の表面処理過程の先後を問わず表面処理をする過程とを備え、

成膜後に表面処理をして単位層の薄膜を形成する一連の過程を一サイクルとして、複数のサイクルを繰り返して積層された薄膜を形成する単位層ポスト処理成膜方法。

- [9] 前記一の表面処理過程及び他の表面処理過程のいずれかを一サイクル中に複数回の処理を繰り返すことを特徴とする請求項8記載の単位層ポスト処理成膜方法。
- [10] 前記一の表面処理過程及び他の表面処理過程のいずれか、或いは両方と、基板上で単位層ごとの薄膜を形成する成膜過程とが連続して処理されることを特徴とする請求項8記載の単位層ポスト処理成膜方法。
- [11] 前記成膜過程、前記一の表面処理過程及び他の表面処理過程のいずれかの後に残留ガスを真空排気することを特徴とする請求項8記載の単位層ポスト処理成膜方法。
- [12] 前記一の表面処理過程が、余剰薄膜成分の引き抜き処理をする過程であり、前記他の表面処理過程が薄膜成分の添加処理をする過程であることを特徴とする請求項8記載の単位層ポスト処理成膜方法。
- [13] 前記一サイクルの最終過程が、活性種を含むシリコンを除く薄膜成分含有ガスで表面処理する過程であることを特徴とする請求項8記載の単位層ポスト処理成膜方法。
- [14] 前記水素ガスに代えて、窒素ガス及び希ガスのいずれかを用いたことを特徴とする請求項8に記載の単位層ポスト処理成膜方法。
- [15] 前記薄膜成分含有ガスが、シリコンの水素化物及びシリコンのハロゲン化物のいずれかと、窒素及び窒素の水素化物のいずれか、或いは両方とであることを特徴とする請求項8記載の単位層ポスト処理成膜方法。
- [16] 前記表面処理における活性種を含む薄膜成分含有ガスが、窒素及び窒素の水素化物のいずれか、或いは両方であることを特徴とする請求項8記載の単位層ポスト処理成膜方法。
- [17] 前記薄膜成分含有ガスがモノシランガス及びアンモニアガスであり、前記成膜過程

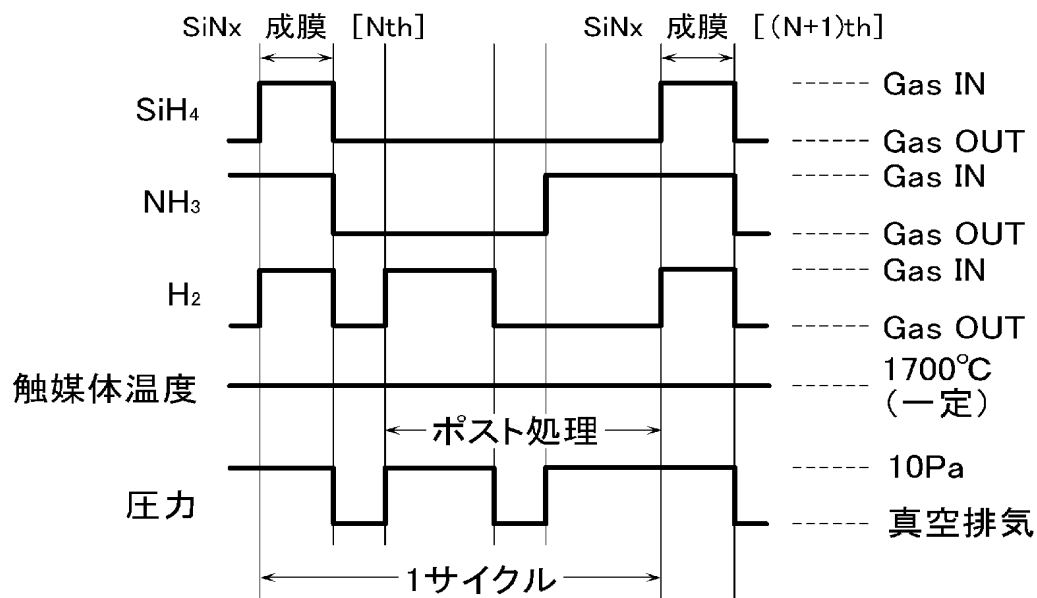
がシリコン窒化膜を基板上で単位層ごとに形成するものであり、前記他の表面処理過程が活性種を含むアンモニアガスで単位層ごとのシリコン窒化膜の表面処理をするものであることを特徴とする請求項8に記載の単位層ポスト処理成膜方法。

- [18] 前記一サイクルの最終過程が、活性種を含む薄膜成分含有ガスであるアンモニアガスで表面処理する過程であることを特徴とする請求項15～17のいずれかに記載の単位層ポスト処理成膜方法。



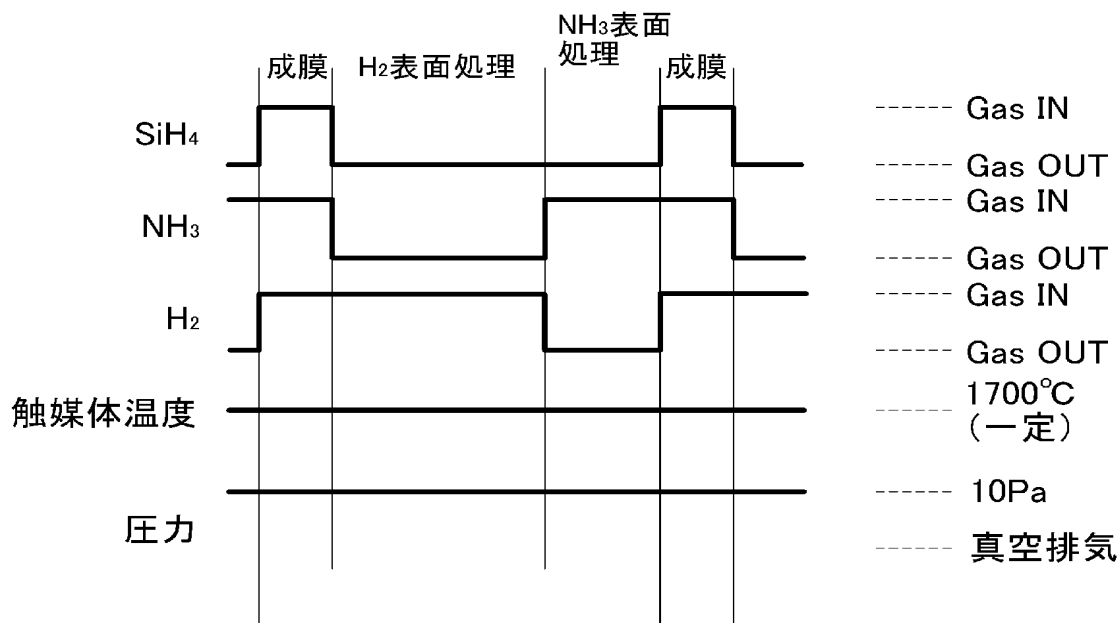
[図2]

ガス供給タイミングチャートの一例



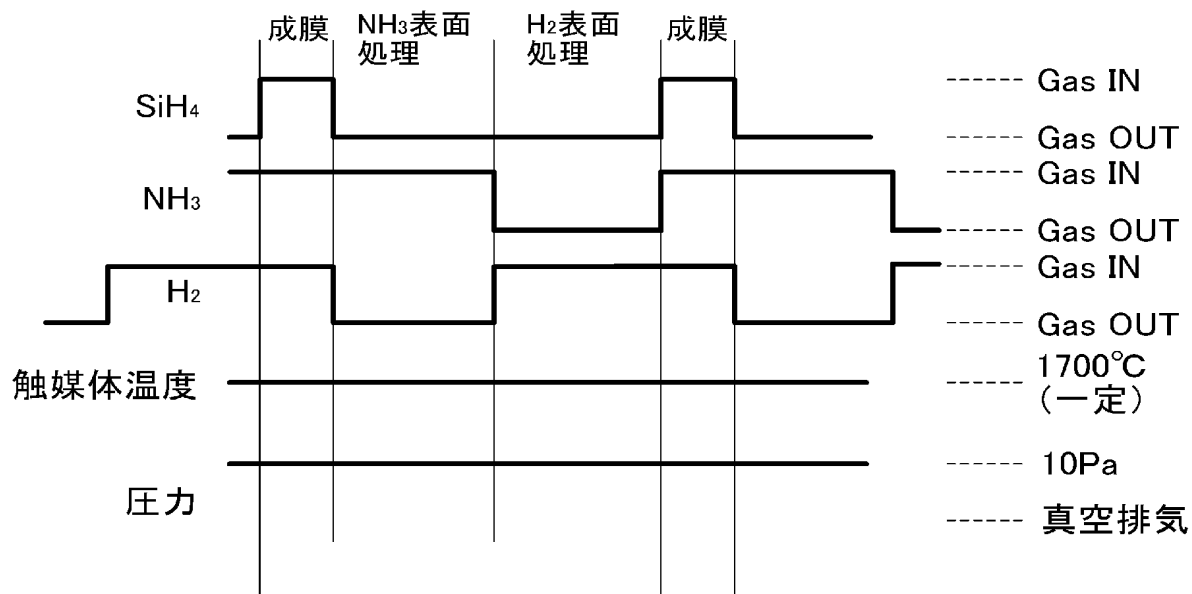
[図3]

ガス供給タイミングチャートの一例



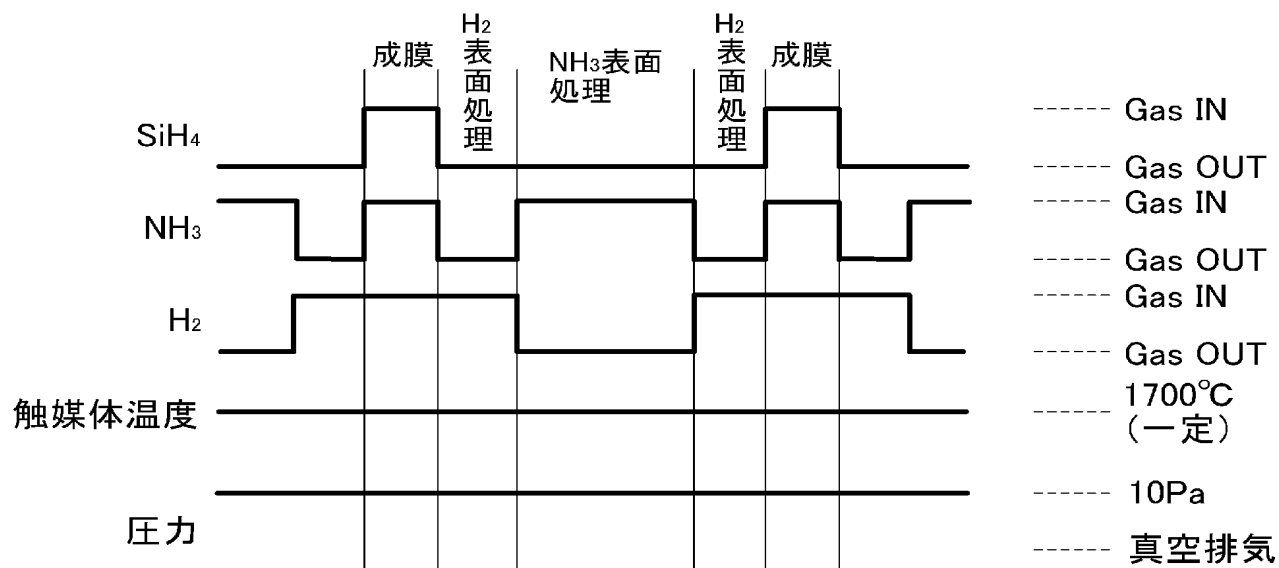
[図4]

ガス供給タイミングチャートの一例



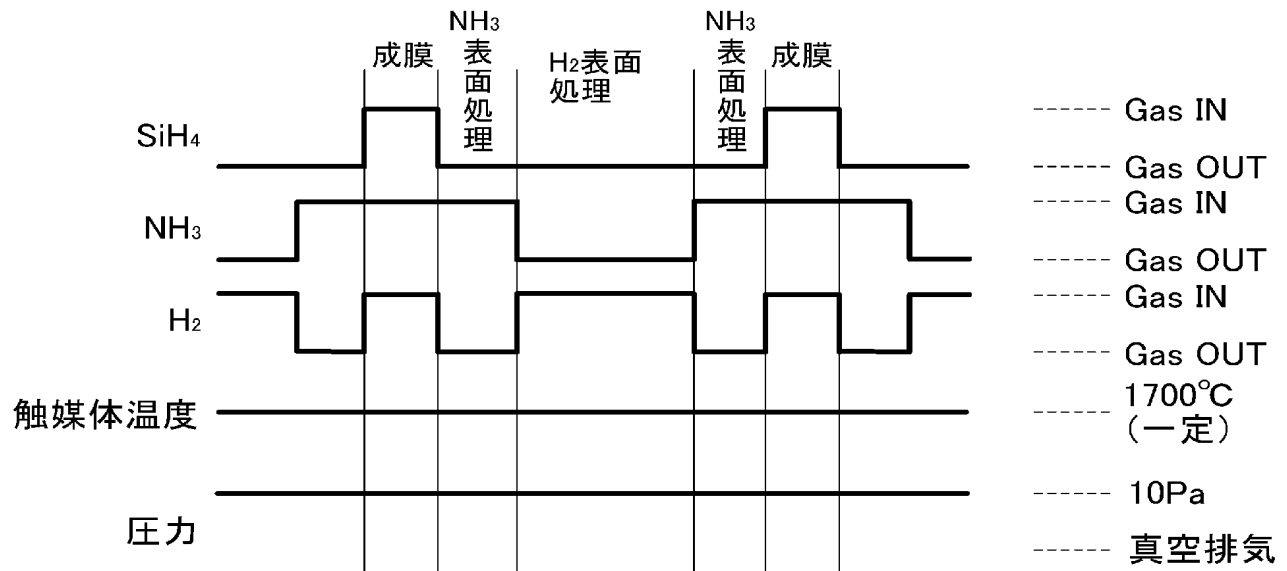
[図5]

ガス供給タイミングチャートの一例



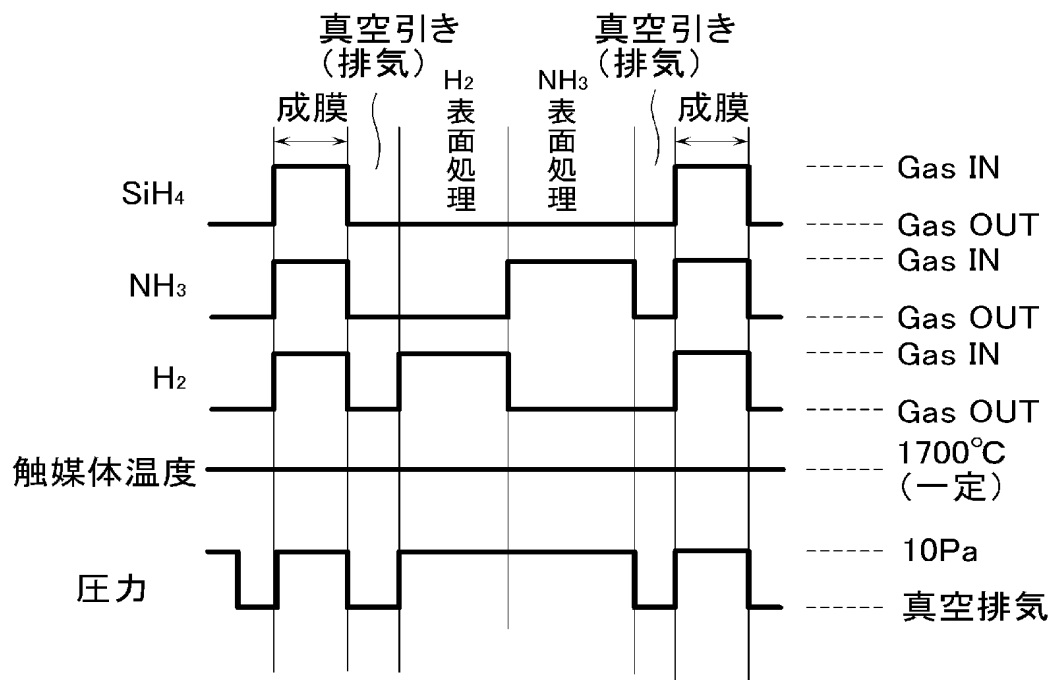
[図6]

ガス供給タイミングチャートの一例



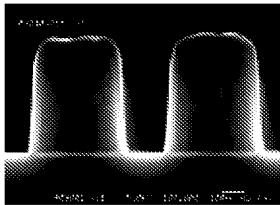
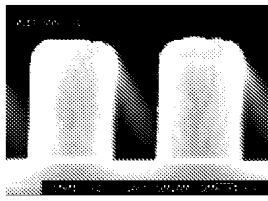
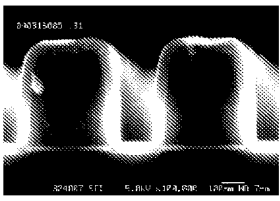
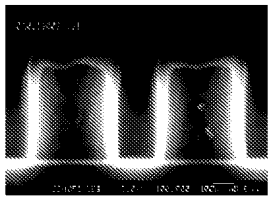
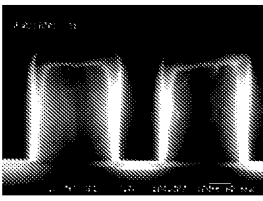
[図7]

ガス供給タイミングチャートの一例



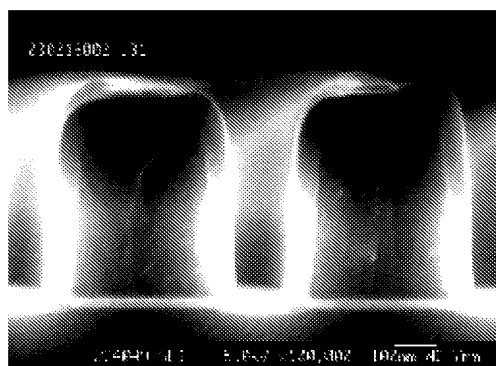
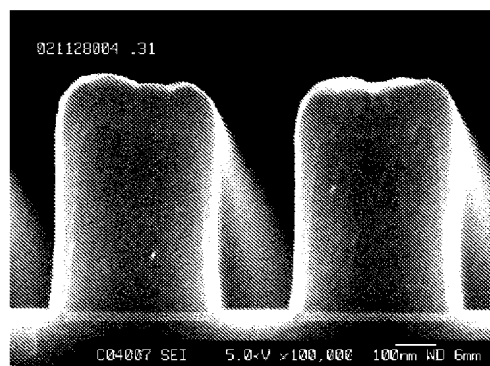
[図8]

SiH₄/NH₃/H₂によるCat-CVDステップカバレッジ

	NH ₃ 流量 [sccm] (SiH ₄ /NH ₃ /H ₂ =1/7/10/(可変))/sccm, 10Pa)			
	0	10	15	30
300°C	—		—	—
100°C				

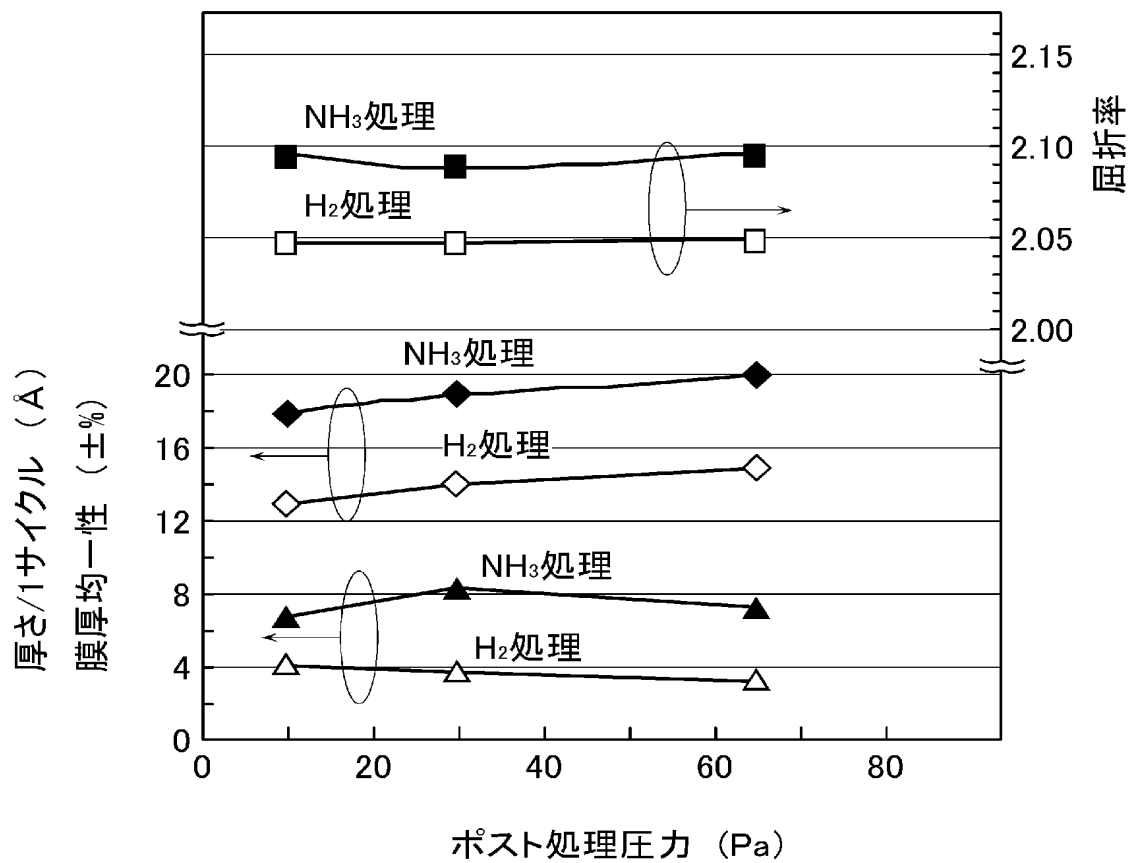
[図9]

カバレッジの添加ガス比較

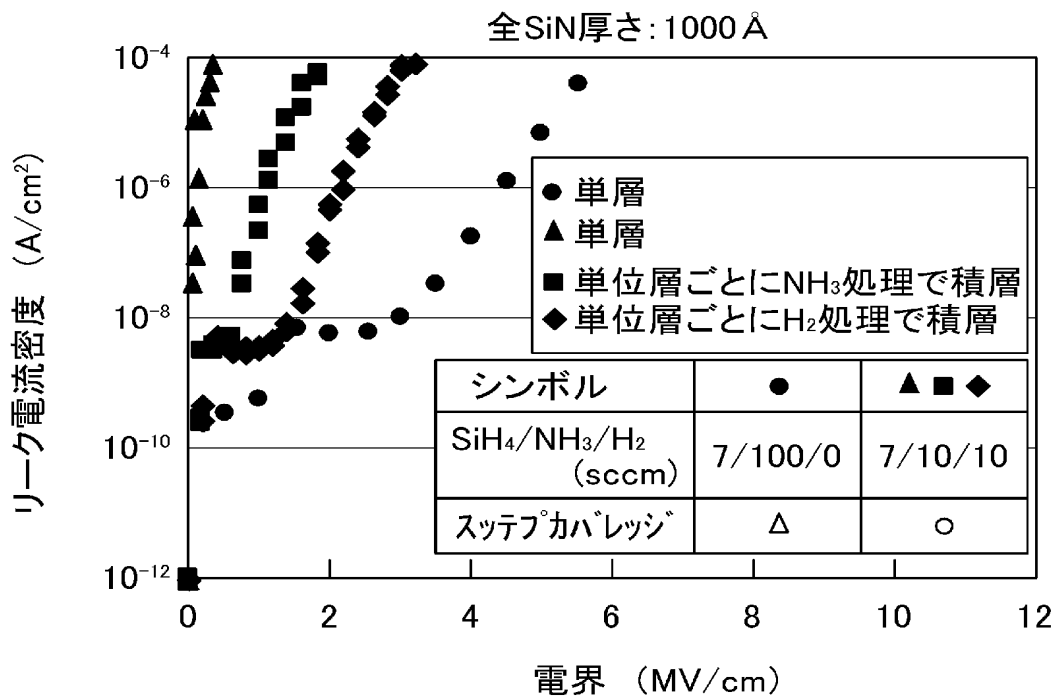
SiH₄/NH₃/H₂SiH₄/NH₃/N₂

[図10]

in-situポスト処理圧力依存性

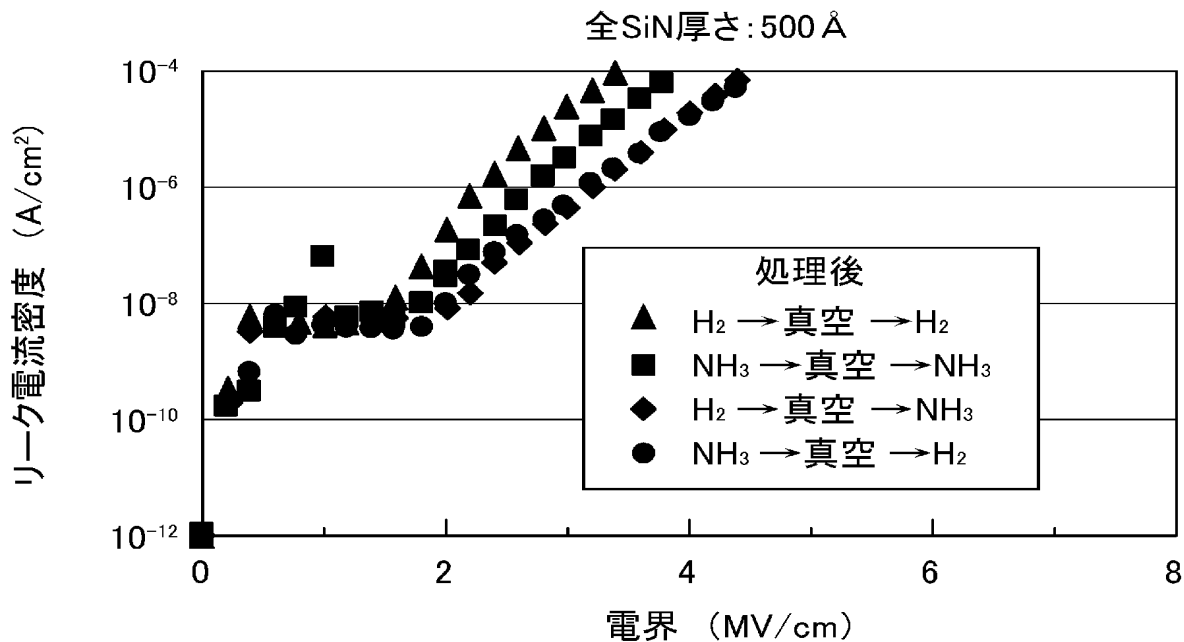


[図11]

複合ポスト処理時のH₂処理効果

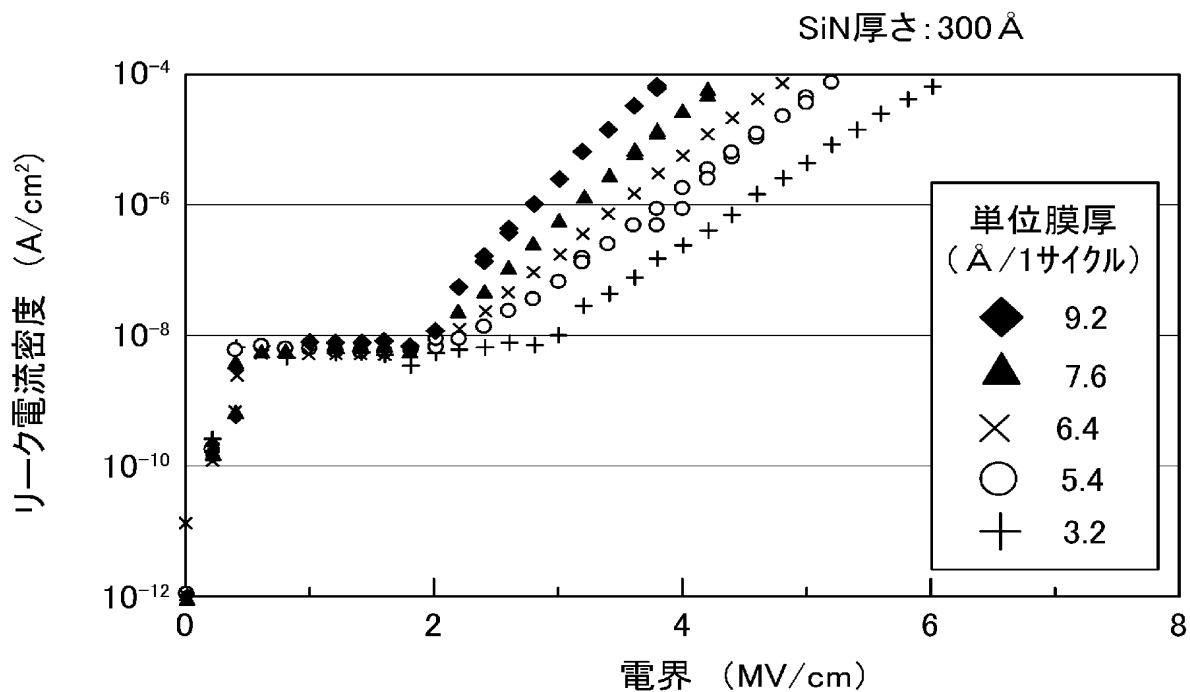
[図12]

複合ポスト処理時のガス雰囲気依存性

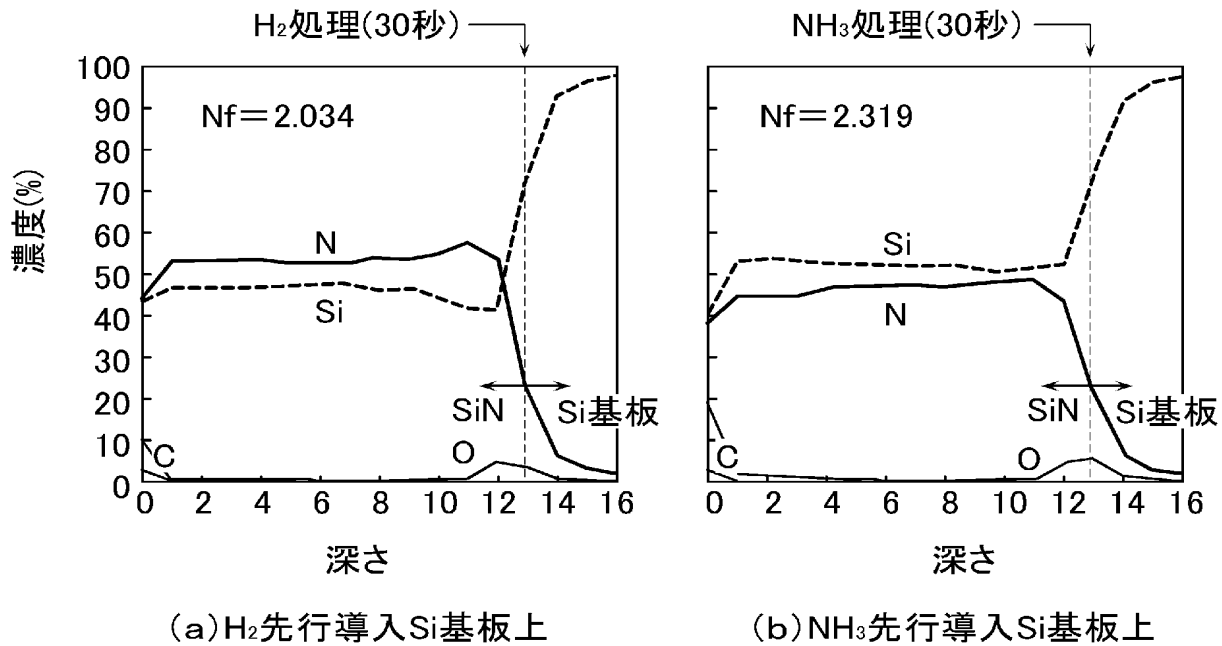


[図13]

Layered Cat-SiN膜の単位膜厚依存性

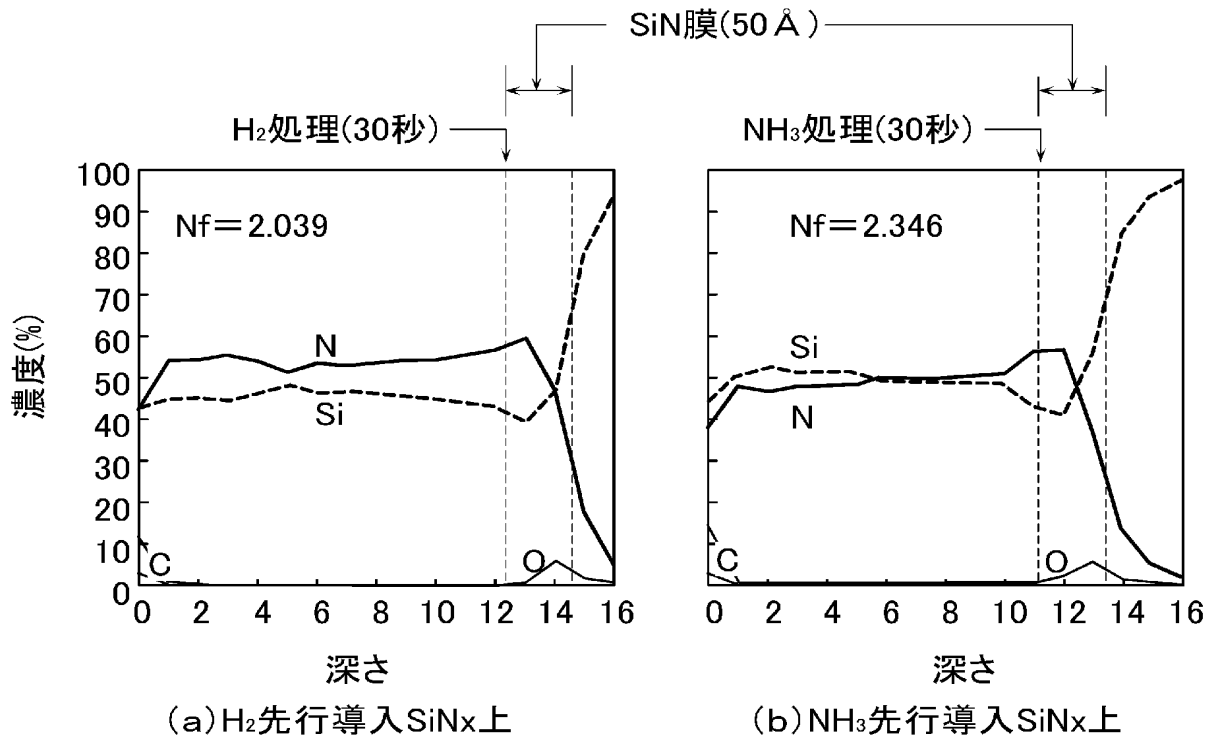


[図14]

 NH_3 抑制 $\text{SiH}_4/\text{NH}_3/\text{H}_2$ によるSiN膜の組成比

[図15]

NH₃抑制SiH₄/NH₃/H₂によるSiN膜の組成比



[図16]

in-situポスト処理時のガス照射順番依存性

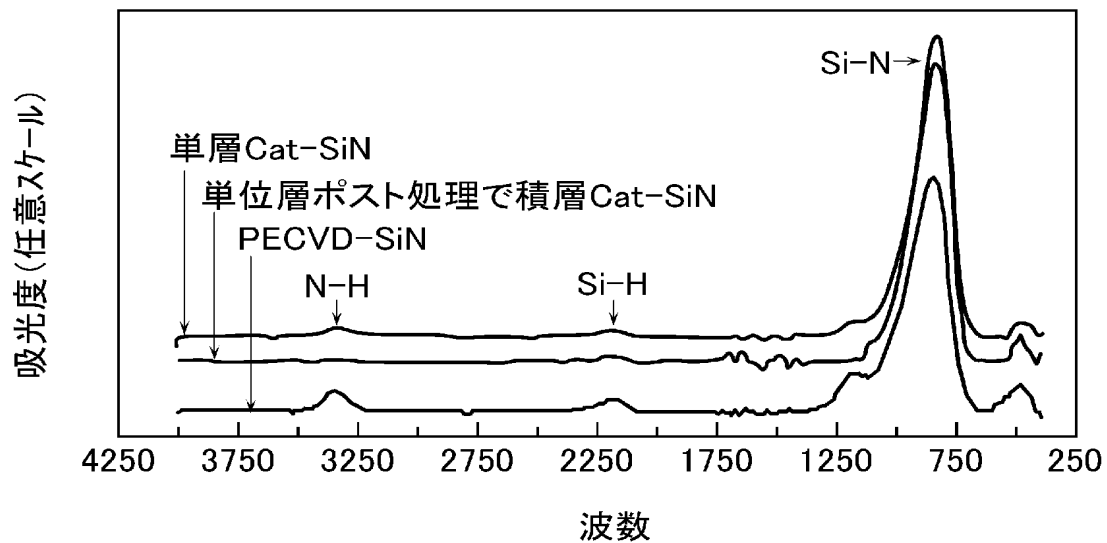
ガス	NH ₃	H ₂	後処理 前処理
ガス	H ₂	NH ₃	
ステップ カバレッジ			
屈折率	2.05	2.05	

[図17]

Cat-SiN膜中の水素含有量

	Si-H (cm^{-3})	N-H (cm^{-3})	全-H (cm^{-3})
単層Cat-SiN	3×10^{21}	4×10^{21}	7×10^{21}
単位層ごとポスト処理 で積層Cat-SiN	2×10^{21}	5×10^{20}	2×10^{21}
PECVD-SiN	6×10^{21}	1×10^{22}	2×10^{22}

500 Å-厚さCat-SiN(100°C)



[図18]

各Cat-SiN膜の水素含有比較

供給ガス(sccm)			薄膜構造	Si-H (cm^{-3})	N-H (cm^{-3})	全-H (cm^{-3})
SiH ₄	NH ₃	H ₂				
7	100	—	単層	2.4×10^{21}	3.6×10^{21}	6×10^{21}
↑	10	10		1.1×10^{22}	2.3×10^{21}	1.3×10^{22}
↑	100	—	単位層ごとにポスト処理	1.1×10^{21}	5.7×10^{21}	6.8×10^{21}
↑	10	10		9.2×10^{20}	1.3×10^{21}	2.2×10^{21}

[図19]

	従来の方法	本発明の方法
SiH ₄ (sccm)	7	7
NH ₃ (sccm)	10	10
H ₂ (sccm)	10	10
圧力(Pa)	10	10
触媒体温度(°C)	1700	1700
1回の成膜膜厚(nm)	50	1
繰り返し回数(回)	1	50
一の表面処理工程	なし	H ₂
他の表面処理工程	なし	NH ₃

[図20]

	従来の方法	本発明の方法
SiH ₄ (sccm)	7	7
NH ₃ (sccm)	10	10
H ₂ (sccm)	10	10
圧力(Pa)	10	10
触媒体温度(°C)	1700	1700
1回の成膜膜厚(nm)	100	1
繰り返し回数(回)	1	100
一の表面処理工程	なし	H ₂
他の表面処理工程	なし	NH ₃

[図21]

	従来の方法	本発明の方法
サイドカバレッジ(%)	70	72
ボトムカバレッジ(%)	87	90
I-V電気耐圧特性(MV/cm)	0.1以下	4.8

[図22]

	従来の方法	本発明の方法
SiH ₄ (sccm)	7	7
NH ₃ (sccm)	100	10
H ₂ (sccm)	0	10
圧力(Pa)	10	10
触媒体温度(°C)	1700	1700
1回の成膜膜厚(nm)	100	1
繰り返し回数(回)	1	100
一の表面処理工程	なし	H ₂
他の表面処理工程	なし	NH ₃

[図23]

	従来の方法	本発明の方法
面内均一性(±%)	10	4
エッチング速度(nm/min)	6	2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/005566

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.⁷ H01L21/318, C23C16/42, 16/56

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.⁷ H01L21/318, H01L21/205, C23C16/42, 16/56

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2005

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2005 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2005

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X <u>Y</u>	JP 2002-294451 A (Sony Corp.), 09 October, 2002 (09.10.02), Full text (Family: none)	1, 2, 4-6 <u>3, 7-8, 10-12,</u> <u>14-17</u>
Y	JP 2002-203855 A (Sony Corp.), 19 July, 2002 (19.07.02), Full text (Family: none)	3
Y	JP 2000-216163 A (Fujitsu Ltd.), 04 August, 2000 (04.08.00), Claim 5; Par. Nos. [0034], [0035], [0037] (Family: none)	7-8, 10-12, 14-17



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

17 June, 2005 (17.06.05)

Date of mailing of the international search report

05 July, 2005 (05.07.05)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/005566

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2000-216165 A (Fujitsu Ltd.), 04 August, 2000 (04.08.00), Par. Nos. [0011], [0012], [0058] (Family: none)	7-8, 10-12, 14-17
A	JP 2003-309119 A (Mitsubishi Electric Corp.), 31 October, 2003 (31.10.03), Full text & EP 1357587 A1 & US 2003/0194881 A1	1-18

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.⁷ H01L21/318, C23C16/42, 16/56

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.⁷ H01L21/318, H01L21/205, C23C16/42, 16/56

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2005年
日本国実用新案登録公報	1996-2005年
日本国登録実用新案公報	1994-2005年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y	JP 2002-294451 A (ソニー株式会社) 2002. 10. 09, 全文 (ファミリーなし)	1, 2, 4-6 3, 7-8, 10-12, 14-17
Y	JP 2002-203855 A (ソニー株式会社) 2002. 07. 19, 全文 (ファミリーなし)	3
Y	JP 2000-216163 A (富士通株式会社) 2000. 08. 04, 請求項 5、段落【0034】、【0035】、【0037】 (ファミリーなし)	7-8, 10-12, 14 -17
Y	JP 2000-216165 A (富士通株式会社) 2000. 08. 04, 段落【0011】、【0012】、【0058】 (ファミリーなし)	7-8, 10-12, 14 -17

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

- | | |
|--|---|
| 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの | 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの |
| 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの | 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの |
| 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) | 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの |
| 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 | 「&」 同一パテントファミリー文献 |
| 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願 | |

国際調査を完了した日

17. 06. 2005

国際調査報告の発送日

05. 7. 2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

池淵 立

電話番号 03-3581-1101 内線 3471

4R

8831

C (続き). 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2003-309119 A (三菱電機株式会社) 2003. 10. 31, 全文 & EP 1357587 A1 & US 2003/0194881 A1	1-18